

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#) [Generate Collection](#) [Print](#)

L27: Entry 16 of 38

File: JPAB

May 24, 1986

PUB-N0: JP361106746A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61106746 A
TITLE: IRON SYSTEM SHAPE MEMORY ALLOY

PUBN-DATE: May 24, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ASHIDA, YOSHIRO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KOBE STEEL LTD	

APPL-NO: JP59229916
APPL-DATE: October 30, 1984

US-CL-CURRENT: 420/95; 420/581
INT-CL (IPC): C22C 38/14

ABSTRACT:

PURPOSE: To develop inexpensive shape memory alloy superior in ductility and shape memory property, by adding combinely one or ≥2 kinds selected from a group composed of Al, Mo, W, Nb, B to Fe-Ni-Co-Ti shape memory alloy.

CONSTITUTION: An alloy has compsn. composed of 31~35% Ni, 8~15% Co, <2.5% Ti, 0.5~10.0% Al or further at least one kind among 0.5~3.0% Mo, 0.5~3.0% Nb, 0.001~0.010% B and the balance Fe. Or the alloy is composed of 31~35% Ni, 8~15% Co, 2.5~6.5% Ti and at least one kind among 1.5~10.0% Al, 1.0~5.0% Mo, 1.0~5.0% W, 0.5~5.0% Nb, 0.005~0.010% B and the balance Fe. The inexpensive titled alloy composed of 31~35% Ni, 8~15% Co, 2.5~6.5% Ti, 1.5~6.5% Al, further at least one kind among 0.5~1.0% Mo, 0.002~0.005% B, and the balance Fe is obtd.

COPYRIGHT: (C) 1986, JPO&Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-106746

⑤Int.Cl.
C 22 C 38/14識別記号
厅内整理番号
7217-4K

⑩公開 昭和61年(1986)5月24日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全7頁)

④発明の名称 鉄系形状記憶合金

②特願 昭59-229916
②出願 昭59(1984)10月30日②発明者 芦田 善郎 神戸市東灘区西岡本5-10-12-303
①出願人 株式会社神戸製鋼所 神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号
④代理人 弁理士 牧野 逸郎

明細書

1. 発明の名称

鉄系形状記憶合金

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%で

Ni 31~35%、
Co 8~15%、
Ti 2.5%より少ない量、及び
Al 0.5~10.0%、
残部鉄及び不可避的不純物よりなることを特徴とする鉄系形状記憶合金。

(2) 重量%で

(a) Ni 31~35%、
Co 8~15%、
Ti 2.5%より少ない量、及び
Al 0.5~10.0%に加えて、
(b) Mo 0.5~3.0%、
Nb 0.5~3.0%、及び
B 0.001~0.010%

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素

素、

残部鉄及び不可避的不純物よりなることを特徴とする形状記憶合金。

(3) 重量%で

(a) Ni 31~35%、
Co 8~15%、及び
Ti 2.5~6.5%に加えて、
(b) Al 1.5~10.0%、
Mo 1.0~5.0%、
W 1.0~5.0%、
Nb 0.5~5.0%、及び
B 0.005~0.010%

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、及び
残部鉄及び不可避的不純物よりなることを特徴とする形状記憶合金。

(4) 重量%で

(a) Ni 31~35%、
Co 8~15%、
Ti 2.5~6.5%、及び

A & 1.5 ~ 6.5 %に加えて、
 (b) M o 0.5 %から1.0 %未満、及び
 B 0.002 %から0.005 %未満、
 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、及び
 残部鉄及び不可避的不純物よりなることを特徴とする形状記憶合金。

3. 発明の詳細な説明

本発明は鉄系形状記憶合金に関する。

形状記憶合金は、その特異な機能を利用して、工業、エネルギー、医学等種々の分野への応用展開が期待される金属材料であつて、既に一部ではその実用化も試みられている。形状記憶現象及び擬弾性現象は、熱弾性マルテンサイト変態を起こす合金に現われるものであつて、かかる現象を示す金属材料は、主として非鉄合金において多く見出されているが、鉄系合金においても、Fe-25 原子%PtとFe-30 原子%Pdとが熱弾性マルテンサイトになり、完全な形状記憶現象を示すことが知られている。

て旧粒界が脆弱であることにつながり、かくして、粒界破壊しやすいこととなる。

本発明者らはFe-Ni-Co-Ti 系形状記憶合金における上記した問題を解決するために、この合金をオースエイジしたときに現われる形状記憶性を阻害することなく、このオースエイジ中に生じる α -Ni₃Tiの粒界析出を防止し、若しくは抑制する添加元素について鋭意広範に研究した結果、合金中のTi量によってその適正な添加量は必ずしも同じではないが、概してA &、M o、W、Nb及びBよりなる群から選ばれる1種を単独添加し、又は2種以上を複合添加することによつて、前記 α -Ni₃Ti の粒界析出を効果的に防止することができ、かくして、延性が改善されると共に、形状記憶性にすぐれる鉄系形状記憶合金を得ることができることを見出して、本発明に至つたものである。

本発明による鉄系形状記憶合金の第1は、重量%で

N i 31 ~ 35 %、
 C o 8 ~ 15 %、

更に、最近になって、Fe-Ni-Co-Ti 合金をオーステナイト域で時効処理、即ち、オースエイジした後、低温に冷却するとき、シン・プレート (thin plate) ・マルテンサイト組織が形成され（日本金属学会秋期大会一般講演概要第216頁（1982年9月））、更に、この合金が形状記憶現象を示すことも見出されている。この合金は鉄系合金であるために製造が容易であると共に、比較的安価であり、実用性の高い形状記憶合金であるが、一方、この合金においては、オースエイジするとき、オーステナイト粒界に粒界反応型の析出物として、 α 相の Ni₃Ti（以下、 α -Ni₃Tiと称する。）が析出することも既に知られている（日本金属学会春期大会一般講演概要第198頁及び306頁（1984年4月））。

本発明者らは、上記合金を特にその機械的性質に及ぼす上記析出物の影響なる観点から更に鋭意研究した結果、この析出物が粒界に存在するとき、合金の延性を低めることを見出した。形状記憶合金において延性が低いことは、繰返し変形に対し

T i 2.5 %より少ない量、及び
 A & 0.5 ~ 1.0 %、
 残部鉄及び不可避的不純物よりなることを特徴とし、第2は、重量%で

(a) N i 31 ~ 35 %、
 C o 8 ~ 15 %、
 T i 2.5 %より少ない量、及び
 A & 0.5 ~ 1.0 %に加えて、
 (b) M o 0.5 ~ 3.0 %、
 N b 0.5 ~ 3.0 %、及び
 B 0.001 ~ 0.010 %
 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、残部鉄及び不可避的不純物よりなることを特徴とする。

また、本発明による鉄系形状記憶合金の第3は、重量%で

(a) N i 31 ~ 35 %、
 C o 8 ~ 15 %、及び
 T i 2.5 ~ 6.5 %に加えて、
 (b) A & 1.5 ~ 1.0 %、

M_o 1.0 ~ 5.0 %、
W 1.0 ~ 5.0 %、
N_b 0.5 ~ 5.0 %、及び
B 0.005 ~ 0.010 %

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、
及び
残部鉄及び不可避的不純物よりなることを特徴
とし、

その第4は、重量%で

- (a) Ni 3.1 ~ 3.5 %、
Co 8 ~ 15 %、
Ti 2.5 ~ 6.5 %、及び
Al 1.5 ~ 6.5 %に加えて、
- (b) Mo 0.5 %から1.0 %未満、及び
B 0.002 %から0.005 %未満、
よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、
及び
残部鉄及び不可避的不純物よりなることを特徴
とする。

シン・プレート・マルテンサイトは、完全双晶

マルテンサイトであること、及び変態歪による応力がオーステナイト母相中では弾性変形によつて緩和され、塑性変形が起らることに特徴を有する。このようなシン・プレート・マルテンサイトの生成には、母材強度（降伏強さ）が大きいこと又は剛性率が小さいことが有利であり、このような場合、変態歪による母相の塑性変形が起らり難いからである。また、変態時の容積変化、変態シアー量が少ないとも、変態に伴う母相への歪が小さくなるので、塑性変形が起らり難くなる。更に、マルテンサイトの正方晶率 (tetragonality) が大きいこともシン・プレート・マルテンサイトの生成に有利である。この正方晶率が大きくなるほど、マルテンサイトの(112)双晶変形のシアー量が小さくなり、双晶界面エネルギーが低下する。これらはマルテンサイト晶内での双晶の形成を容易にし、密度を大きくする作用がある。また、正方晶率が大きいほど、変態シアー量は小さくなり、母相の塑性変形が起らり難い。

シン・プレート・マルテンサイトの生成に有利

な他の要因は、マルテンサイトの生成温度、即ち、Ms点が低いことである。Ms点が低いほど、マルテンサイト晶での双晶変形がすべり変形に比べて起らりやすいからである。また、母材の強度も上昇し、塑性変形し難くなる。

本発明合金において、Ni、Co及びTiは合金にシン・プレート・マルテンサイトを生成させるために上記範囲にあることが必要であり、上記範囲をはずれる組成によつては、合金はシン・プレート・マルテンサイトを生成せず、従つて、形狀記憶性を示さない。特に、NiはMs点を低くするのに効果がある。Tiはオースエイジにより母相オーステナイト中に規則(ordered) τ' -Ni₃Tiを均一微細に析出させて、母相を強化し、或いはマルテンサイトの正方晶の出現等に効果がある。また、Coは母材のキュリー点を上昇させ、Ms点との差を大きくすることにより、変態容積変化を小さくし、更に、母相の剛性率を低下させるのに有効である。

上記のようにFe-Ni-Co-Ti合金をオースエイジ

すると、オーステナイト粒内に τ' 相の Ni₃Tiが微細に析出するが、この粒内における析出が飽和すると、本来、Ni₃Ti の安定相は γ -Ni₃Tiであるから、 τ' -Ni₃Ti は γ -Ni₃Tiに変化する。この場合の変化はセパレート・ニュークレーシヨン (separate nucleation) にて起らり、核生成位置は粒界である。即ち、 τ' -Ni₃Ti として析出した Ni 及び Ti が再度、マトリツクスに固溶し、粒界に移動して、最終安定相である γ -Ni₃Tiとして再析出するのである。

本発明において用いる添加元素 Al、Mo 及び W は Ni 及び Ti の拡散を妨げることによつて、 γ -Ni₃Ti の粒界析出を防止する。また、Al 及び N_b は τ' -Ni₃Ti を安定化する。更に、B は γ -Ni₃Ti の粒界析出核生成を抑制する。

しかし、かかる効果を有効に発現させるためのこれら元素の適正な添加量は、合金における Ti 量に依存する。先ず、合金における Ti 量が 2.5 %よりも少ないときについて説明する。

Tiを2.5 %よりも少ない量にて含有する合金

については、A₂を0.5～10.0%の範囲で添加することが有効である。A₂量が0.5%よりも少ないと、Ni及びTiの拡散を妨げ、また、 γ -Ni₃Tiを安定化する効果が十分でないので、 α -Ni₃Tiの粒界析出を防止することができない。一方、10.0%を越えて多量に添加するときは、合金の形状記憶性を阻害すると共に熱間加工性を劣化させる。

本発明によれば、A₂と共にM₀、Nb及び/又はBを複合添加することができる。M₀及びNbは合金の形状記憶性を高めるのみならず、オーステナイト強度を高める結果、合金の形状回復力を強める効果を有する。Bは前記したように、粒界析出を抑制する。かかる効果を有効に発揮させるためには、これら元素の添加量は、M₀及びNbについてはそれぞれ0.5～3.0%、Bについては0.001～0.010%の範囲とするのが適当である。

次に、合金におけるTi量が2.5～6.5%の範囲にある場合は、1.5～10.0%、好ましくは1.

5～6.5%のA₂、1.0～5.0%のM₀、1.0～5.0%のW、0.5～5.0%のNb及び0.005～0.010%のBよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を添加することが有効である。各元素の添加量が上記下限値よりも少ないとときは、 γ -Ni₃Tiの粒界析出を抑制する効果が十分でなく、一方、上記上限値を越えて多量に添加するときは合金の形状記憶性を阻害する。

更に、本発明によれば、Tiを2.5%以上含有する合金において、A₂と共にM₀及び/又はBを複合添加することにより、少量のM₀及び/又はBの添加によつて、 α -Ni₃Tiの粒界析出を有効に防止することができる。即ち、A₂の添加量を1.5～6.5%の範囲とするとき、M₀を0.5%から1.0%未満の範囲にて、及び/又はBを0.002%から0.005%未満の範囲で添加することにより、上記効果を発現させることができる。

本発明による鉄系形状記憶合金は、前記所定の組成を有する合金を900～1200℃に加熱して溶体化処理後、500～800℃の温度で10

0時間以下のオースエイジ処理を施すことにより製造することができ、冷却又は応力付加に対応して、シン・プレート・マルテンサイトを生成させる。即ち、本発明による合金は、ある温度以下で任意の方法により変形を与えた後、加熱時にマルテンサイトが母相へ戻る逆変態の終了温度A_f点以上の温度に加熱することによつて、形状が変形前に復元する形状記憶性を示す。

実施例

表に示すように、Fe-Ni-Co-Ti合金を基本合金とし、これにA₂、M₀、W、Nb及び/又はBを添加した合金を真空溶解法にて製造し、鍛造、圧延して厚さ5mm、幅70mm及び長さ1000mmの板を製造し、供試材とした。

この供試材を1150℃で1時間加熱して溶体化処理した後、空冷し、この後、700℃で4時間オースエイジして、 α -Ni₃Tiの析出状況を観察した。また、上記オースエイジ処理後、厚さ1mm、幅5mm及び長さ50mmの平板に切出し、液体窒素中で-196℃の温度にて曲げ角度100°のV

合 金	化 学 成 分 (重量%)								η -Ni ₃ Tiの粒界折出の有無	形状回復率 (%)	伸 び (%)	備考
	Ni	Co	Ti	A _g	Mo	W	Nb	B				
従来合金	3 3	1 0	4	-	-	-	-	-	有	1 0 0	7	第1図
発明合金1	3 3	1 0	1.5	0.5	-	-	-	-	無	1 0 0	2 7	
2	3 3	1 0	1.5	1.0	-	-	-	-	無	1 0 0	3 0	
3	3 3	1 0	1.5	1.5	-	-	-	-	無	1 0 0	3 2	
4	3 3	1 0	1.5	2.0	-	-	-	-	無	1 0 0	3 3	
5	3 3	1 0	1.5	6.0	-	-	-	-	無	1 0 0	3 4	
6	3 3	1 0	1.5	8.0	-	-	-	-	無	1 0 0	3 3	
7	3 3	1 0	1.5	2.0	1.0	-	-	-	無	1 0 0	3 1	
8	3 3	1 0	1.5	2.0	-	-	1.0	-	無	1 0 0	3 2	
9	3 3	1 0	1.5	2.0	-	-	-	0.003	無	1 0 0	3 1	
比較合金1	3 3	1 0	2.5	0.5	-	-	-	-	有	1 0 0	1 2	
2	3 3	1 0	2.5	1.0	-	-	-	-	僅かに有	1 0 0	2 5	
発明合金10	3 3	1 0	2.5	1.5	-	-	-	-	無	1 0 0	3 2	
11	3 3	1 0	2.5	2.5	-	-	-	-	無	1 0 0	3 3	
12	3 3	1 0	2.5	3.5	-	-	-	-	無	1 0 0	3 3	
13	3 3	1 0	2.5	6.0	-	-	-	-	無	1 0 0	3 3	
14	3 3	1 0	2.5	8.0	-	-	-	-	無	1 0 0	3 2	

(続表)

合 金	化 学 成 分 (重量%)								η -Ni ₃ Tiの粒界折出の有無	形状回復率 (%)	伸 び (%)	備考
	Ni	Co	Ti	A _g	Mo	W	Nb	B				
比較合金3	3 3	1 0	4	0.5	-	-	-	-	無	1 0 0	7	
4	3 3	1 0	4	1.0	-	-	-	-	僅かに有	1 0 0	2 2	第2図
発明合金15	3 3	1 0	4	1.5	-	-	-	-	無	1 0 0	3 0	第3図
16	3 3	1 0	4	2.5	-	-	-	-	無	1 0 0	3 1	
17	3 3	1 0	4	3.5	-	-	-	-	無	1 0 0	3 1	
18	3 3	1 0	4	5.0	-	-	-	-	無	1 0 0	3 4	
比較合金5	3 3	1 0	3.5	-	0.2	-	-	-	有	1 0 0	7	
6	3 3	1 0	3.5	-	0.5	-	-	-	僅かに有	1 0 0	1 1	
発明合金19	3 3	1 0	3.5	-	1.0	-	-	-	無	1 0 0	3 3	
20	3 3	1 0	3.5	-	1.5	-	-	-	無	1 0 0	3 4	
21	3 3	1 0	3.5	-	3.5	-	-	-	無	9 0	3 2	
22	3 3	1 0	3.5	1.5	1.0	-	-	-	無	1 0 0	3 4	
比較合金7	3 3	1 0	3.5	-	-	0.5	-	-	僅かに有	1 0 0	1 2	
発明合金23	3 3	1 0	3.5	-	-	1.5	-	-	無	1 0 0	2 9	
24	3 3	1 0	3.5	-	-	3.2	-	-	無	1 0 0	2 3	
比較合金8	3 3	1 0	3.5	-	-	-	0.3	-	僅かに有	1 0 0	9	

(続き)

合 金	化 学 成 分 (重量%)								$\gamma\text{-Ni}_3\text{Ti}$ の 粒界折出の有無	形状回復率 (%)	伸 び (%)	備 考
	Ni	Co	Ti	A ₂	Mo	W	Nb	B				
発明合金25 26 27 28	3.3 3.3 3.3 3.3	1.0 1.0 1.0 1.0	3.5 3.5 3.5 3.5	- - - 1.5	- - - -	- - - -	1.0 2.0 3.0 2.0	- - - -	無 無 無 無	100 100 100 100	29 33 30 34	
比較合金9	3.3	1.0	3.5	-	-	-	-	0.003	僅かに有	100	8	
発明合金29 30	3.3 3.3	1.0 1.0	3.5 3.5	- 2.0	- -	- -	- -	0.008 0.003	無 無	100 100	29 32	

字型に曲げ変形を行ない、この後、室温中に取出して平板に戻る度合によつて形状回復率を調べ、また、形状回復力を調べた。更に、別に上記オースエイジ処理後、引張試験片を作製し、常温にて引張試験を行なつて伸びを測定した。結果を表に示す。

従来合金はFe-Ni-Co-Ti系基本合金であり、第1図に示すように、オーステナイト粒界に多くの $\gamma\text{-Ni}_3\text{Ti}$ が折出しており、伸びも極めて低い。第2図は、A₂の添加量が不足するため、粒界に尚僅かの $\gamma\text{-Ni}_3\text{Ti}$ が折出している比較例合金の金属組織の一例を示す。

これらに対して、第3図は本発明による合金の金属組織を示す、粒界には $\gamma\text{-Ni}_3\text{Ti}$ の折出が認められない。従つて、本発明による合金は伸びも20%以上であり、形状記憶性も殆どが100%を示す。

このように、本発明の合金によれば、 $\gamma\text{-Ni}_3\text{Ti}$ の粒界折出が防止されるために、延性が著しく改善されると共に、伸びも大きく、形状記憶合金と

して実用性が高い。

4. 図面の簡単な説明

図面はいずれも従来合金、比較合金及び本発明合金の金属組織を示す顕微鏡写真であつて、第1図は従来合金、第2図は比較合金、第3図は本発明合金を示す。

特許出願人 株式会社神戸製鋼所
代理人 弁理士 枝野 逸郎



第1図



第2図



第3図

